

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-132168

(43)Date of publication of application : 06.05.1992

(51)Int. Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : 02-253280

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1990

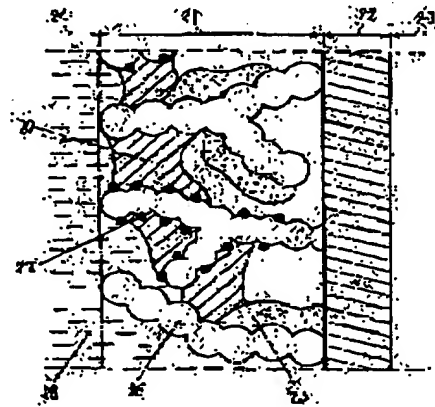
(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO  
AOYAMA HIROKO  
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) ELECTRODE FOR LIQUID FUEL BATTERY AND LIQUID FUEL BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To restrict lowering of characteristic of an air pole to be caused by methanol transmitted from a fuel pole, and adhere an ion exchange membrane and an electrode to obtain a battery having higher performance by adding high polymer having ion exchange group to the inside of, at least, one of both electrodes.

**CONSTITUTION:** An electrode has the tow-layer structure which consists of a water repellent layer 22 and a catalyst layer 21. The catalyst layer 21 is compound of the carbon fine powder 26, to which water-repellent processing is performed by PTFE 25, and the carbon fine powder, which supports the platinum group catalyst 27. A water repellent part 26 forms a gas net work to supply the air and the methanol vapor to the catalyst. In the case of air pole, the high polymer electrolyte 20 having ion exchange group is comprised inside of this catalyst layer to transmit the proton supplied from the adhesive agent 28 having ion exchange membrane and ion exchange to catalyst particles. On the other hand, in the case of methanol pole, the high polymer electrolyte 20 having ion exchange group and high polymer is comprised inside of this catalyst layer to transmit the proton generated on the catalyst particles to the adhesive agent 28 having ion exchange group and the ion exchange membrane.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-132168

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月6日

H 01 M 4/86

B

9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池

⑯ 特 願 平2-253280

⑰ 出 願 平2(1990)9月21日

⑱ 発 明 者	内 田 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	青 山 裕 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 小 鍛 治 明	外 2 名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池

## 2. 特許請求の範囲

(1) 酸化剤極及び燃料極からなり、両電極がイオン交換膜で隔離されている液体燃料電池において、両電極のうち、少なくとも一方の内部にはイオン交換基を持つ高分子を付加したことを特徴とする液体燃料電池用電極。

(2) 上記高分子が、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。

(3) 上記高分子が、ステレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる特許請求の範囲第1項記載の液体燃料電池用電極。

(4) 特許請求の範囲第1項記載の酸化剤極または燃料極のうち、少なくともどちらか一方とイオン交換膜とをそれぞれイオン交換基を含む高分子

を用いて接合したことを特徴とする液体燃料電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、ギ酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の燃料極、空気極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものである。さらに詳しくは燃料としてメタノールを用いた燃料電池用の電極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものである。

## 従来の技術

メタノール燃料電池にとって最も重要な課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が過剰になると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で燃料の直接の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノールの透過を阻止する構成をとっている。このイオン交換膜はプロトン

## 特開平4-132168(2)

透過性を有するので、前述の役割と同時に電解質としての役割も合わせ持っている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記従来の構成では、メタノールの阻止機能をイオン交換膜にのみ依存しており、空気極自体にはなんら阻止機能がなかった。しかも現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメタノールの阻止機能が得られないという欠点を有していた。また、イオン交換膜と電極との接着性が悪いために、空気極を透過した空気の気泡及び、燃料極でメタノールの分解により生成した炭酸ガスの気泡が溜まって、プロトンの移動の障害となりオーム損が増加して、電池電圧が低下する原因となっていた。

本発明は上記の課題を解決するもので、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制し、イオン交換膜と電極とを密着し、より高性能な液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

触媒近傍にメタノールが存在すると次式(2)のメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。



これに対し、本発明の空気極の場合には、空気極内部の固体高分子電解質が溶解メタノールの拡散を阻止し、かつ選択的にプロトンを通過する。このためイオン導電性をそこなわずに、上記(2)式の反応を抑制し、(1)式の反応を優先的に進行させる。この様に空気極自身にもメタノール阻止機能が備わることにより、従来のメタノール燃料電池よりもさらに、メタノール阻止機能が向上する。

また、酸化剤極または燃料極とイオン交換膜とをそれぞれイオン交換基を含む高分子を用いて接合することによって、イオン交換膜と、接合に用いたイオン交換基を持つ高分子と、酸化剤極、燃料極のそれぞれの電極中のイオン交換基を持つ高分子とがそれぞれ強固に結合する。このため、イオン交換膜と酸化剤極及び燃料極が密着し、電極

この目的を達成するために本発明の液体燃料用電極及びそれを用いた液体燃料電池は、空気極の内部にイオン交換基を持つ高分子を付加することによって空気極自身にメタノールの阻止機能を持たせている。また、イオン交換基を持つ高分子を付加した酸化剤極または燃料極の少なくともどちらか一方とイオン交換膜とをそれぞれイオン交換基を含む高分子を用いて接合したものである。

作用

この構成によって、空気極内部の触媒の表面を従来の電解質、例えば硫酸に換わって、プロトン供給体の固体高分子電解質が覆う。従来の液体電解質の場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極側から空気極側へイオン交換膜を透過した後、空気極内部の電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

空気極では次式(1)の反応が進行しているが、



とイオン交換膜間に空気及び炭酸ガスの気泡が溜まるのを防止できる。さらに、両極間の距離が短くなることに加えて、電極、接着剤、イオン交換膜のすべてにイオン交換基が含まれるためにプロトン導電性が保たれ、オーム損を著しく減少させることができる。

実施例

以下本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

(実施例1)

第1図は、本発明の第1の実施例におけるメタノール燃料電池の単セルの断面図を示すものである。第1図において、10は陽イオン交換膜を示し、本発明ではテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる膜として、米国デュポン社製のNafion 417を用いた。11は正極、12は負極を示し、ともに白金系触媒を担持したカーボン製の多孔電極板を用いた。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室14に、それぞれ導入した。15及び16

## 特開平4-132168(3)

は電極とイオン交換膜とを接合している接着剤を示す。

第2図は、第1図中の正極11または負極12の断面を模式的に拡大して表した図である。電極は撥水層22と触媒層21との2層構造を成している。撥水層はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔体であるため、正極ならば空気室から触媒層内部へ空気を供給する役割をし、負極ならば燃料室からメタノール蒸気を供給する役割をする。触媒層はPTFE25で撥水処理した炭素微粉末26と白金系触媒27を担持させた炭素微粉末からなる。撥水性の部分26がガスのネットワークを形成し、触媒に空気及びメタノール蒸気を供給する。本発明の空気極の場合には、この触媒層内部にイオン交換基を持つ高分子電解質20を備え、イオン交換膜さらにイオン交換基を持つ接着剤28から供給されたプロトンが触媒粒子まで伝わる構成になっている。一方、本発明のメタノール極の場合には、この触媒層の内部に

イオン交換基を持つ高分子電解質20を備え、触媒粒子上で生成したプロトンがイオン交換基を持つ接着剤28、さらにイオン交換膜に伝わる構成になっている。

本実施例の場合は上記の高分子電解質に米国アルドリッチ・ケミカル社製のNafionの過フッ化イオン交換粉末を用いた。

上記の電極は以下に述べる方法で作成した。まず、触媒を25wt%担持させた炭素微粉末に上記の高分子電解質のブタノール溶液を10~50wt%含浸させ、ペースト状に混練した後、このペーストを110℃で乾燥させてブタノール溶液を除去する。この乾燥後の試料を粉砕し、高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末とする。空気極は、この触媒粉末とPTFEで撥水処理した炭素微粉末とを混合した粉末を、チタン製のメッシュを圧着させた撥水層の上に予備成型した後、360℃でホットプレスして作成した。

電極とイオン交換膜とは以下に述べる方法で接合した。上記のように作成した電極の触媒層上

に、接着剤として上記の高分子電解質に用いた溶液と同じ過フッ化イオン交換粉末を1 $\mu$ 当たり1~10mg塗布し、イオン交換膜をこの両極間に挟み、室温で乾燥した後、150℃に加熱しながら1 $\mu$ 当たり1~20kgで1~5分の間加圧保持し、空気中で室温まで冷却し、電極とイオン交換膜を一体化する。

この電極を用いたメタノール燃料電池の特性は第1図に示した単セルを用いて行った。供給したメタノール燃料は2M/lの水溶液とした。測定温度は、60℃で行った。

## (実施例2)

イオン交換膜にスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる膜として、旭硝子社製のセレミオンCMVを用い、イオン交換膜と電極との接着剤及び電極中に付加する高分子としてスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いた。

電極への高分子電解質の付加は、次の方法で行なった。スチレンスルホン酸ナトリウムと架橋剤

のヘキサエチレングリコールジメタクリレートと重合促進剤の過硫酸アンモニウムとを混合した水溶液に触媒を担持させた炭素微粉末を含浸させ、ペースト状に混練した後、このペーストを60℃で2時間加熱して重合させる。この試料を水洗、乾燥後、粉砕し、高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末とする。この触媒微粉末を用いて実施例1と同様の方法で電極を作成する。この電極を約3M/lの硫酸に浸漬して、高分子電解質のスルホン酸基のナトリウムイオンをプロトンに置き換える。

電極とイオン交換膜との接合は、次の方法で行なった。スチレンスルホン酸ナトリウムと架橋剤のヘキサエチレングリコールジメタクリレートと重合促進剤の過硫酸アンモニウムとを混合した水溶液を電極の触媒層上に1 $\mu$ 当たり1~10mg塗布し、イオン交換膜をこの両極間に挟み、60℃で1時間、加圧保持し、水洗して電極とイオン交換膜を一体化する。このイオン交換膜と一体化した電極は、約3M/lの硫酸に浸漬して、高分子

## 特開平4-132168(4)

電解質のスルホン酸基のナトリウムイオンをプロトンに置き換える。

単電池構成、測定方法その他は実施例1と全く同じとした。

## (実施例3)

実施例1において、電極とイオン交換膜との高分子電解質による接合を行わずに第1図の15、16部分に1.5M/l硫酸を注入した他は実施例1と全く同じとした。

## (比較例1)

実施例1において、電極とイオン交換膜とをイオン交換膜の基体であるポリテトラフルオロエチレン微粒子を用いて接合した他は実施例1と全く同じとした。接合方法は以下に記述する。電極の触媒層上に、接着剤としてポリテトラフルオロエチレン微粒子を1 $\mu$ l当たり0.5~2 $\mu$ m塗布し、イオン交換膜をこの両極間に挟み、室温で乾燥した後、150℃に加熱しながら1 $\mu$ l当たり1~20 $\mu$ mで1~5分の間加圧保持し、空气中で室温まで冷却し、電極とイオン交換膜を一体化する。

は0.34Vを示した。また、電極とイオン交換膜との高分子電解質による接合を行わず1.5M/l硫酸を注入し、高分子電解質を添加しない電極を用いた比較例2の電池(曲線E)では、電流密度60mA/ $\text{cm}^2$ における電池電圧は0.30であった。

以上のように、本発明燃料電池は実施例3と比較例2との比較より、従来のメタノールの阻止機能を持たない電極を用いた燃料電池よりも高い電池電圧が得られることが明かとなった。また、実施例1と比較例1との比較より、イオン交換膜と電極とをイオン交換基を持つ高分子で接合することによって、プロトン導電性が保たれ、電池電圧が向上することが明かとなった。

なお、本実施例では正極、負極の両方の電極の内部にイオン交換基を持つ高分子を付加させ、両方の電極とイオン交換膜とそれぞれイオン交換基を含む高分子を用いて接合した場合について記述したが、少なくともどちらか一方の電極について、または電極とイオン交換膜との接合について同

## (比較例2)

実施例1において、電極とイオン交換膜との高分子電解質による接合を行わずに第1図の15、16部分に1.5M/l硫酸を注入し、高分子電解質を添加しない電極を用いた他は実施例1と全く同じとした。

第3図に、本発明の実施例1、実施例2、実施例3及び、比較例1、比較例2に係わる構造のメタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す。本発明の実施例1の燃料電池の特性(曲線A)は、電流密度60mA/ $\text{cm}^2$ における電池電圧は0.45Vを示し、実施例2の燃料電池の特性(曲線B)も、ほとんど同様の特性を示した。また、実施例3のイオン交換膜と電極との接合を行わず、電極内への高分子電解質の添加のみを行なった電池の特性(曲線C)は、電流密度60mA/ $\text{cm}^2$ における電池電圧は0.43Vを示した。一方、イオン交換膜と電極との接着剤に、イオン交換基を含まない高分子材料を用いた比較例1の電池(曲線D)は、電流密度60mA/ $\text{cm}^2$ における電池電圧

の処理を行なった場合にも、従来よりもよい性能を示した。従って、少なくともどちらか一方の電極および接合部について本発明の処置行なった場合も、十分な効果が得られる。

さらに、本実施例では、液体燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用することも可能である。

## 発明の効果

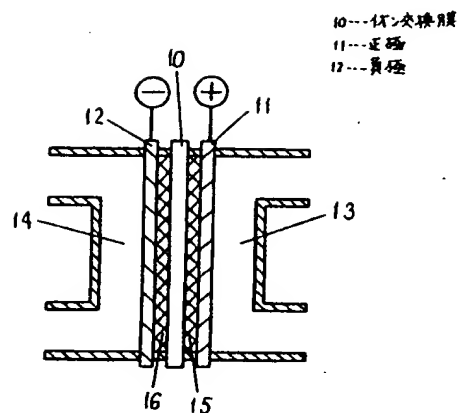
以上のように本発明は、電極内部にイオン交換基を含む高分子を付加することによって、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することができる高性能な液体燃料電池用電極及びそれを用いた液体燃料電池を実現できるものである。また、電極とイオン交換膜とをイオン交換基を含む高分子を用いて接合することによって両者の密着性が向上し、気泡の滞留のない低抵抗な液体燃料電池を実現できるものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1の電極を用いたメタ

特開平 4-132168 (B)

第 1 圖



### 第 3 区

